ROK XI

WIADOMOŚCI PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

Nº 1 bis

ORGAN ZWIĄZKU PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

WARSZAWA, STYCZEŃ 1936 ROKU

SZTUCZNE WŁÓKNA

Redakcja „Wiadomości Przemysłu Chemicznego" przystępuje do publikowania obszerniejszych streszczeń odczytów, organizowanych staraniem Sekcji Przemysłowej Polskiego Tow. Chemicznego. Streszczenia te drukowane będą w dodatkowych zeszytach „Wiadomości", numerowanych poza bieżącą kolejnością ze znakami „bis".

Obecnie podajemy streszczenie wykładu p. Inż. Feliksa Wiślickiego; odczyt ten odbył się dn. 5 grudnia 1935.

Początek twórczej pracy w dziedzinie sztucznego włókna, pomijając najstarsze próby, datuje się od patentu hr. de Chardonnet na przędzenie kolodjum przez otwory włoskowate, udzielonego w 1884 roku. Od tego czasu hr. de Chardonnet poświęcił całe swoje życie rozwinięciu i realizacji idei, wyrażonej w tym pierwszym jego patencie. Prelegent był uczniem Chardonneta, i świadkiem pracy, włożonej w realizację wynalazku, a dzięki osobistemu z nim kontaktowi mógł poznać bliżej ideę twórczych wysiłków. Wynalazca marzył o tem, ażeby stworzyć włókno, które możnaby wszędzie wytwarzać, niezależnie od klimatu i miejscowych warunków. Tym bowiem czynnikom zawdzięczały pewne kraje (jak Stany Zjednoczone) swą przewagę nad innemi; przewaga ta była tak wielka, że — jak nieraz mawiał Chardonnet — gdyby Ameryka zechciała, mogłaby wówczas zniszczyć przemysł bawełniany wszystkich innych krajów.

Jak dalece Chardonnet chciał uniezależnić fabrykację sztucznego jedwabiu od zamorskich surowców, może być dowodem fakt, że w 1895 r. wezwał prelegenta do świeżo zbudowanej, dużej fabryki we Francji (w Besançon), ażeby wspólnie przeprowadzić na wielką skalę próby nitrowania celulozy nie bawełnianej już, ale drzewnej. Próby te, które trwały pół roku, wykazały, że nitrocelulozę kolodjonową można otrzymywać nietylko z bawełny. Jednak z celulozy drzewnej nie udało się otrzymać w istniejących naówczas warunkach dobrego, solidnego jedwabiu sztucznego. Trzeba byłoby całkowicie zmienić system nitrowania w tym sensie, żeby prowadzić je w niskich temperaturach. Wprawdzie osiągnięty wynik był negatywny, ale Chardonnet nieraz mawiał, że tylko brak pieniędzy przeszkadza mu w urzeczywistnieniu jego ideału uniezależnienia fabrykacji od obcych surowców.

Aby uzyskać pieniądze na założenie pierwszej fabrykacji sztucznego jedwabiu, Chardonnet musiał doprowadzić swój wynalazek do pewnego stopnia doskonałości. Pracował więc jako chemik, jako mechanik i — jakże często — jako rzemieślnik. Pierwsze kapilarki, przez które tłoczono kolodjum, wydmuchiwane były ze szkła przez samego wynalazcę. Entuzjazm Chardonneta zarażał jego otoczenie. Kiedy prelegent został zaangażowany do fabryki sztucznego jedwabiu w Kessel-Spreitenbach — a było to w r. 1894 — nie znalazł się bynajmniej w zakładzie, przypominającym współczesne laboratorja doświadczalne: stan tej fabryczki przedstawiał widok raczej pożałowania godny.

W zasadzie już przedtem rozwiązał Chardonnet wszystkie podstawowe zagadnienia; pozostawało tylko opracowanie szczegółów, często jednak bardzo istotnych.

Pierwsza przędza, spowodu znikomej ilościowo produkcji, nie znalazła odbiorców. Doszło do tego, że fabryczka, której produkcja wynosiła zaledwie kilka kilogramów dziennie, przeszła już po roku przez kryzys „nadprodukcji". Z trudem wybrnięto z tej sytuacji, klejąc nić żelatyną, aby wytworzyć słomkę do kapeluszy. Potem dopiero głównymi odbiorcami stały się fabryczki pasmanterji i upiększeń, bardzo rozpowszechnionych przy ówczesnej modzie.

Wynalazek Chardonneta o rewolucyjnem dla przemysłu włókienniczego znaczeniu nie dał spoczątku spodziewanych rezultatów. Trudności techniczne i niedoskonałość włókna sprawiły, że wywołał głęboki przewrót narazie tylko w umysłach techników. Toteż wkrótce następuje cały szereg nowych wynalazków, na odmiennej podstawie opartych, które w szybszem tempie pchnęły sprawę naprzód.

Między różnemi sposobami wytwarzania sztucznego jedwabiu toczyła się przez szereg lat walka konkurencyjna. Czy walka ta została już zakończona, czy nie zjawią się nowe systemy i nie usuną obecnie stosowanych? — Niemożna jeszcze przesądzać ostatecznej odpowiedzi na to pytanie, zwłaszcza obecnie, gdy upłynęło dopiero niewiele miesięcy od ukazania się włoskiego sztucznego włókna z kazeiny. Sądzić jednak należy, że jeśli nawet rozwiną się nowe sposoby otrzymywania sztucznego włókna, to jednak przemożne znaczenie, jakie posiada obecnie włókno najtańsze — włókno wiskozowe — pozostanie niezachwiane.

Po wynalezieniu jedwabiu kolodjonowego, udało się zastosować do wytwarzania sztucznego włókna znany oddawna odczynnik Schweizera. Pierwszy patent zgłoszony został przez Despaissis'a jeszcze w 1890 r. Jednak sposób ten zrealizowano technicznie i przeprowadzono na skalę przemysłową dopiero w wiele lat później w Oberbruch (w Niemczech). Był to początek fabrykacji jedwabiu miedziowo-amonjakalnego.

Najważniejszym jednak okazał się popularny dzisiaj system t. zw. wiskozowy. Pierwotnie (w 1892 r.) Cross, Bevan i Beadle biorą patent nie na wytwarzanie włókna, lecz tylko na samą ciecz, t. zw. viscoid, t. j. ciecz gęstą, otrzymywaną przez rozpuszczanie w ługu związku zmerceryzowanej celulozy z siarczkiem węgla. Początkowo stosowano tę ciecz, zgodnie z patentem, tylko do drukowania tkanin, do czego się zresztą nie nadaje. Dopiero inni, wespół z Crossem i Bevanem, zastosowali pomysł do wytwarzania włókna. Dziesiątków lat trzeba było jednak do zwycięskiego zrealizowania tej myśli i opracowania takich metod postępowania, zapomocą których otrzymuje się obecnie jedwab wiskozowy, mający największe rozpowszechnienie: 86% całej przędzy sztucznego jedwabiu otrzymuje się tą właśnie metodą. Przez szereg lat napotykano tu na wielkie trudności. Dopiero patent Müllera (z roku 1905), pozwolił na wytwarzanie wytrzymałej nici. A nawet wówczas, gdy już podstawy fabrykacji jedwabiu wiskozowego zostały ustalone, okazało się, że celem otrzymania dobrego produktu trzeba włożyć jeszcze ogrom pracy w szczegółowe wykończenie systemu.

Znacznie późniejszy jest pierwszy patent na jedwab octanowy, tem różniący się od innych gatunków sztucznego jedwabiu, że nie jest — jak one — zregenerowaną celulozą, lecz w stanie gotowym pozostaje jej estrem — acetylocelulozą.

Nakoniec powstaje już nie odrębny chemicznie system, ale jakby odgałęzienie niemal wszystkich systemów, głównie jednak wiskozowego, mianowicie fabrykacja włókien ciętych. Są one przeznaczone do przeróbki na wszelkiego rodzaju maszynach przędzalniczych, a więc miały służyć jako namiastka bawełny, wełny lub lnu. Otrzymano jednak nowy wynik: nie namiastkę, lecz włókno odrębne, o swoistych własnościach.

W dalszym ciągu prelegent opisał poszczególne systemy wytwarzania sztucznego jedwabiu, opierając się na współczesnej teorji budowy cząsteczki i miceli celulozy oraz na teorji budowy micelarnej włókien naturalnych i sztucznych. Jak wiadomo, każde ogniwo $C_6H_{10}O_5$ posiada 3 wolne grupy wodorotlenowe (przy węglach 2, 3 i 6), wobec czego celuloza daje pochodne, t. j. estry i etery, conajwyżej z trzema podstawionemi wodorotlenami (trójnitroceluloza, trójacetyloceluloza i t. d.). Podstawowy natomiast związek w systemie wiskozowym — celulozoksantogenian sodowy, stanowiący sól estru celulozowego kwasu dwutiowęglowego, odpowiada wzorowi $(C_6H_{10}O_5 \,.\, C_6H_9O_4 \,.\, O \,.\, CS \,.\, SNa)_n$, gdzie podstawieniu uległa zaledwie 1 grupa wodorotlenowa na $2\,C_6H_{10}O_5$. Tłumaczy się to topochemicznym charakterem procesów, t. j. zachodzeniem ich tylko na powierzchni, nie zaś we wnętrzu micel celulozy. Wreszcie podstawowe znaczenie dla własności, przedewszystkiem mechanicznych, włókna ma stopień rozbudowy samej celulozy, t. j. przeciętna ilość ogniw w cząsteczce, lub inaczej przeciętny ciężar cząsteczkowy. Miarą jest lepkość roztworu celulozy czy jej pochodnej. Problemat frakcjonowania mieszaniny homologów, jaką stanowi np. masa celulozowa z drewna świerkowego, używana jako surowiec do wytwarzania włókna wiskozowego, ma duże znaczenie teoretyczne i praktyczne. Jest on opracowywany również w Polsce przez pp.: prof. Lachsa, doc. Nowakowskiego i dr. Boryńca.

Co się tyczy samych systemów wytwarzania sztucznego jedwabiu, to krótko omówiwszy zarzucony już sposób kolodjonowy, sposób miedziowo-amonjakalny („Bemberg" i fabryki pokrewne), którym wytwarza się około 6% całej światowej produkcji sztucznego jedwabiu, i sposób octanowy, którym wytwarza się około 8%, prelegent rozpatrzył nieco dokładniej sposób wiskozowy, zaznaczając że tylko tym sposobem pracują wszystkie fabryki polskie. Prócz zagranicznej masy celulozowej, stosują one wyłącznie polskie surowce (soda żrąca, siarczek węgla, kwas siarkowy). Opis wytwarzania wiskozy, t. j. koloidalnego roztworu celulozoksantogenianu sodu w ługu, oraz przędzenia z niej włókna celulozowego, podany już był w artykule „O sztucznych włóknach ciętych" („Przemysł Chemiczny" 18, 659, 1934 r.). Znajduje się tam również, prócz szczegółowego omówienia sposobów wytwarzania włókien ciętych, krótki opis przędzenia jedwabiu wiskozowego (polegającego na działaniu na wiskozę kąpieli z rozcieńczonego kwasu siarkowego, siarczanu sodu i siarczanu cynku lub magnezu, wywołującem strącenie żelu ksantogenianu i rozkład jego na celulozę i inne produkty), a także opis płókania jedwabiu, usuwania zeń wolnej siarki, bielenia i lekkiego natłuszczania. Niektóre szczegóły, związane z przędzieniem, mają pierwszorzędny wpływ na własności niteczek i złożonej z nich przędzy. Interesująca jest np. rola jonu cynkowego w kąpieli koagulacyjnej, powodującego (przez pod-

stawienie sodu cynkiem w świeżo wytrąconej na powierzchni strumyczka wiskozy błonce ksantogenianu) znaczne zwolnienie rozkładu ksantogenianu pod wpływem kwasu. Zagadnienie to zostało zbadane przez p. dr. Stefana Poznańskiego. Rozkład wiskozy we wnętrzu przebiega nieco inaczej, niż na powierzchni. Woda wędruje z wnętrza naskutek różnic ciśnień osmotycznych przez błonkę powierzchniową do kąpieli koagulacyjnej, powodując charakterystyczne dla włókna wiskozowego pofałdowanie niteczki. Wreszcie — olbrzymi wpływ na własności mechaniczne i farbiarskie jedwabiu wiskozowego ma niestosowanie lub stosowanie naprężania nitki podczas przędzenia, a także warunki, w których zostało ono wprowadzone, wreszcie intensywność naprężania. Działanie to polega na układaniu micel celulozy w kierunku osi włókna, przyczem stopień uporządkowania odczytuje się z rentgenogramu. W Polsce została opracowana przez p. doc. Nowakowskiego precyzyjna metoda fotometryczna odczytywania rentgenogramów, pozwalająca na dokładne określanie rozdziału ilościowego micel według kątów, które osie ich tworzą z osią włókna. Zapomocą tej metody można obecnie powiązać ilościowo własności mechaniczne włókna ze stopniem orjentacji micel.

Własności przędzy zależą w bardzo silnym stopniu również od grubości niteczek, z których się ona składa. Obecnie można otrzymywać jedwab wiskozowy o niteczkach równie lub bardziej jeszcze cienkich, niż niteczki jedwabiu naturalnego. W ciągu ostatniego dziesięciolecia pocienienie niteczek nastąpiło w stosunku około 8-krotnym. Prócz jedwabiu wiskozowego zwykłego, wytwarza się obecnie jedwabie o zmniejszonym połysku, gdyż dla wielu celów zbyt silny połysk jedwabiu wiskozowego jest bardzo niepożądany. Otrzymuje się zarówno jedwab częściowo zmatowany, jak i jedwab zupełnie bez połysku, przypominający wyglądem bawełnę. Gatunki takie otrzymuje się przez przędzenie wiskozy, zawierającej drobną emulsję kropelek jakiegoś oleistego płynu, np. oleju mineralnego lub zawiesinę cząstek pigmentu, najczęściej dwutlenku tytanu.

W dalszym ciągu prelegent przeszedł do zagadnień organizacji pracy w fabryce sztucznego włókna. Charakterystyczne dla tej wytwórczości jest ścisłe powiązanie ze sobą operacyj chemicznych i włókienniczych oraz konieczność nieprzerywania w czasie łańcucha kolejnych operacyj, zwłaszcza chemicznych. Z tego względu praca na oddziałach chemicznych prowadzona jest przez całą dobę, również przez wszystkie niedziele i święta. Wobec tego, że system jest niezmiernie skomplikowany, do czego przyczynia się również szereg operacyj pomocniczych (jak np. regeneracja części zużytych surowców), fabrykacja może być rentowną tylko na skalę wielko-przemysłową.

Co się tyczy bezpieczeństwa pożarowego, to jedyną łatwopalną substancją jest w systemie wiskozowym siarczek węgla, który też stale pozostaje pod warstwą wody, zabezpieczającej również (w postaci płaszcza) wszelkie przewody, któremi się go prowadzi. Niebezpieczeństwo zatrucia siarczkiem węgla, dawniej niejednokrotnie stwierdzane w fabrykach jedwabiu wiskozowego, zostało całkowicie usunięte bądź przez dokładne uszczelnienie aparatury, bądź też przez zainstalowanie wzmożonej wentylacji, polegającej przytem nietylko na usuwaniu powietrza zanieczyszczonego, lecz i na wprowadzaniu tej samej ilości powietrza świeżego.

Dzięki postępowi technicznemu, sztuczny jedwab odznacza się obecnie taką cienkością niteczek oraz miękkością, giętkością, wytrzymałością i elastycznością przędzy, że daje się zastosować do wytwarzania wyrobów dzianych i pończoch, a przedewszystkiem — tkanin, nawet najwykwintniejszych tkanin krepowych, t. j. utkanych z przędzy o bardzo silnym skręcie. Wyrobów tych niepodobna odróżnić na oko od wyrobów z naturalnego jedwabiu. Sztuczne włókna cięte, a właściwie przędza, którą otrzymuje się z nich lub z mieszanki z odpowiedniemi włóknami naturalnemi na maszynach bawełnianych, wełnianych, lub lnianych — znajdują coraz szersze zastosowanie dzięki swej miękkości, ciepłemu dotykowi i jedwabistemu połyskowi. Obecnie w Niemczech nawet tkaniny mundurowe otrzymuje się z mieszaniny 75% wełny i 25% włókna sztucznego. Jeśli chodzi o zmniejszenie wwozu bawełny i wełny, możliwości są tu bardzo wielkie, narazie wprost nie dające się przewidzieć. Zarazem połączenie sztucznego włókna typu lnianego i lnu stwarza szersze możliwości zastosowania tego krajowego surowca.

Sztuczny jedwab ma wybitne zalety higjeniczne: silnie chłonie pot, nie ulegając przytem destrukcji; nie drażni skóry; mniej od innych brudzi się i mniej zakaża się bakterjami; łatwiej przepuszcza promieniowanie pozafioletowe, niż jedwab naturalny; lepiej przepuszcza powietrze, niż bawełna i len; w postaci trykotu mniej przylega do skóry, niż inne włókna.

Zapomocą szeregu wykresów i tablic prelegent zobrazował dotychczasowy rozwój przemysłu sztucznych włókien i jego stan obecny. Krzywa wzrostu produkcji światowej sztucznego jedwabiu jest gwałtownie rosnąca: w roku 1935 produkcja wynosi około 440.000 tonn, co jednak, w porównaniu do produkcji wszystkich surowców włókienniczych, stanowi dopiero około 4%. Podobny przebieg, aczkolwiek w innej zupełnie skali, ma analogiczna krzywa dla Polski. Kraje przodujące — Stany Zjednoczone, Japonja, Włochy, Anglja, Niemcy i Francja — wytwarzają około 90% produkcji światowej. Szczególnie znamienny jest wzrost niewielkiej doniedawna produkcji japońskiej, pokrywającej nietylko znaczne zapotrzebowanie rynku wewnętrznego, ale również zalewającej rynki obce. Gwałtowny wzrost światowej produkcji sztucznego włókna, szczególnie w okresie powojennym, jest analogiczny do rozwoju plantacyj bawełnianych i przeróbki bawełny w drugiej połowie XVIII wieku, opierając się, podobnie jak

w wymienionym czasie przemysł bawełniany, na szeregu doniosłych wynalazków. Przemysł sztucznego jedwabiu ma w dalszym ciągu silną tendencję wzrostu, gdy bawełna wykazuje już ostatnio spadek, wełna i jedwab naturalny trzymają się mniej więcej na stałym poziomie, dla lnu zaś stwierdza się stosunkowo nieznaczny tylko wzrost. W porównaniu do przedwojennego stosunku produkcji sztucznego jedwabiu i bawełny, nastąpił 53-krotny wzrost, do takiegoż stosunku produkcji sztucznego i naturalnego jedwabiu — 25-krotny wzrost. Już obecnie zużycie sztucznego jedwabiu może być miernikiem kultury i zamożności kraju. Polska stoi pod tym względem na szarym końcu, wykazując na głowę ludności 7 razy mniejsze spożycie, niż np. Stany Zjednoczne, znacznie również mniejsze od wszystkich krajów zachodnio-europejskich.

Celem zrozumienia przyszłej linji rozwojowej przemysłu sztucznych włókien, trzeba przyjrzeć się dokładniej tej wielkiej rewolucji włókienniczej, jaka odbyła się w XIX wieku, a także temu, co dzieje się teraz. W ciągu 100 lat bawełna nietylko przeszła z ostatniego miejsca pomiędzy surowcami włókienniczemi na pierwsze, lecz osiągnęła znaczną przewagę ilościową nad wszystkiemi innemi włóknami, nawet razem wziętemi. Kraj, doniedawna przodujący w tym przemyśle — Anglja — zalewał rynki pozaeuropejskie swemi wyrobami, jednocześnie zaś starał się uniezależnić od amerykańskiego monopolu surowca przez rozwijanie plantacyj indyjskich, a przedewszystkiem egipskich i sudańskich. Sprawa źródeł Niebieskiego Nilu, leżących w Abisynji, i gospodarki wodami Nilu, użyźniającemi plantacje egipskie i sudańskie, oraz obawa przed powstaniem włoskich plantacyj w Abisynji, które mogłyby zabrać część wód i niesionego przez nie mułu — oto jedna z głównych sprężyn aktualnej polityki angielskiej. Wystarczy przypomnieć, że obok wciąż rosnącej wytwórczości tych plantacyj a także innych (np. sowieckich w Azji Środkowej, południowo-amerykańskich i t. d.), w Stanach Zjednoczonych pali się bawełnę i przymusowo ogranicza produkcję: aby uzmysłowić sobie, że walka o bawełnę, podobnie jak walka o kauczuk czy naftę, prowadzi do konfliktów, grożących niebezpieczeństwem nowej wojny światowej. A przytem Europa (t. j. przedewszystkiem Anglja) straciła już rynki azjatyckie dla swych wyrobów bawełnianych; wyparła ją z nich przedewszystkiem Japonja, pozatem zaś przemysł bawełniany powstaje w samych egzotycznych krajach, produkujących bawełnę, lub w bliskości ich.

Sztuczne włókno cięte będzie tym surowcem, który uniezależni Europę od dowozu bawełny i wełny. Ten powstający dopiero przemysł rozwija się obecnie najsilniej w Niemczech, gdzie w ciągu półrocza założono 5 nowych fabryk, a w roku 1936 oczekiwana jest produkcja 70.000 tonn, co przewyższa zużycie bawełny w Polsce (około 65.000 tonn). Za niemi idą Włochy, my podążamy narazie na samym końcu. Włókno cięte stanowi surowiec o nowych, poniekąd cenniejszych od naturalnego (zwłaszcza bawełny) własnościach, przędzenie zaś jego odbywa się na tych samych, co przędzenie włókna naturalnego, maszynach — nie wymaga więc nowych inwestycyj. Znaczenie jego dla samowystarczalności Państwa z punktu widzenia bilansu handlowego i obrony kraju jest oczywiste.

Ceny, zarówno światowe jak i polskie, sztucznego jedwabiu i włókna ciętego spadają systematycznie wraz z obniżeniem kosztów produkcji, nie podlegając, jak bawełna, wahaniom spekulacyjnym. Dzięki konkurencji w tej dziedzinie—działa swobodnie prawo podaży i popytu. Ceny polskie sztucznego jedwabiu spadły o 69% poniżej cen z roku 1929, wskaźnik więc jest 31, t. j. niższy od wskaźnika cen produktów rolnych. Ceny te są nieco wyższe od japońskich i włoskich, co nie da się zmienić wobec tego, że produkują tam olbrzymie jednostki wytwórcze, niższe jednak od amerykańskich, angielskich, a nawet niemieckich. Zapotrzebowanie sztucznych włókien w krajach tych wyższych cen rośnie jednak stale, będzie się również zwiększało w Polsce. Pokrywa go obecnie produkcja 3 fabryk krajowych: tomaszowska wytwarza 10 — 12 tonn jedwabiu dziennie, chodakowska — przeszło 5 tonn dziennie, myszkowska wreszcie przeszło 1 tonnę, razem więc około 18 tonn dziennie, czyli 6.000 — 7.000 tonn rocznie. (Prócz tego fabryka tomaszowska może obecnie wytwarzać ponad 2 tonny dziennie włókien ciętych). Część tej produkcji możnaby jeszcze eksportować, co jednak natrafia przy obecnej sytuacji na wielkie trudności.

Ze względu na groźne konflikty w walce o bawełnę i inne surowce, tudzież na niedające się jeszcze przewidzieć możliwości ulepszenia i nowych zastosowań włókna sztucznego: stwierdzić można, że chemicy, pracujący nad sztucznem włóknem, podobnie jak i ci, którzy opracowują metody uwodornienia węgla czy otrzymywania sztucznego kauczuku, pełnią szczytną misję ugruntowania pokoju na ziemi.

Członkowie Związku Przemysłu Chemicznego otrzymują „Wiadomości Przemysłu Chemicznego" bezpłatnie.

Redakcja i Administracja: Warszawa, Czackiego 1, telefon 510-14.

Wydawca: w imieniu Związku Przem. Chemicznego Rzplitej Polskiej — Dyrektor Związku Inż. EDMUND TREPKA

Redaktor: Inż. TADEUSZ ZAMOYSKI Druk L. Bogusławskiego i S-ki, Świętokrzyska 11.